

## 高感度レジスト材料を用いた軟X線撮像による元素マッピングの研究 Elemental Mapping by Soft X-Ray Imaging Using High Sensitivity Resist Materials

大山 智子<sup>a</sup>, 中村 紘貴<sup>a</sup>, 岡 壽崇<sup>b</sup>, 大島 明博<sup>b</sup>, 鷺尾 方一<sup>a</sup>  
Tomoko Oyama<sup>a</sup>, Hirotaka Nakamura<sup>a</sup>, Toshitaka Oka<sup>b</sup>, Akihiro Oshima<sup>b</sup>, Masakazu Washio<sup>a</sup>

<sup>a</sup>早稲田大学理工学術院理工学研究所, <sup>b</sup>大阪大学産業科学研究所  
<sup>a</sup>RISE, Waseda University, <sup>b</sup>ISIR, Osaka University

ナノメートルオーダーの分解能と元素分析を可能にする X 線顕微鏡を実現するため、高分解能の X 線感光材料(レジスト)を用いた撮像手法が検討されている。本研究では各種レジスト材料に対し BL27SU の単色 X 線を照射し、感光特性を評価した。感度は照射波長によって大きく変動するものの、必要吸収線量は波長に依存せず、各レジストで固有の値を持つことを確認した。このことから、特定の元素を分析する際に必要な照射量を予測できることが分かった。

キーワード： レジスト、X 線顕微鏡、感度分析

### 背景と研究目的：

光学顕微鏡よりも高い分解能と電子顕微鏡よりも深い焦点深度を持ち合わせる X 線顕微鏡は、生命科学や産業応用に貢献する新たな顕微鏡法として注目されている。照射する X 線の波長を選択することで元素分析ができるというのも大きな特徴である[1]。しかし、X 線 CCD やイメージングプレート等の既存の測定機器の空間分解能はマイクロメートルオーダーと低いため、X 線顕微鏡の利点を活かすことができない。ゾーンプレート等を組み合わせた投影法によって 15 nm の分解能を達成した例はあるものの[2]、集光効率は 1% 以下と非常に低いため高輝度 X 線が必要であることが普及に向けた問題点である。

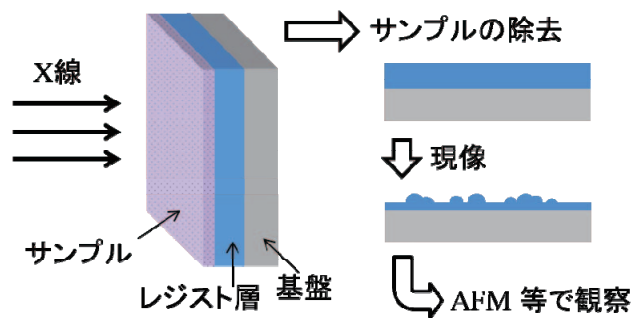


図1. レジストを用いたX線撮像スキーム

そこで、ナノオーダーの分解能を持つ微細加工用の感光材(レジスト)を用いる方法が検討されている。レジストは放射線化学反応によって照射部・未照射部の溶解度が変化するため、サンプルの二次元分布と X 線透過情報をパターンとして記録することが可能である。レジストは 10 nm を切る分解能を持っており、撮像された 3 次元パターンを原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) 等で読み出すことで、サンプル中の特定の元素マッピングが取得できると考えられる(図1)。

ポリメチルメタクリレート (PMMA) を用いた X 線撮像法は古くから検討されてはいたが、単色 X 線照射による放射線化学反応過程が未解明であったこともあり、元素マッピング取得は困難であった。また、PMMA は 10 nm を超える高い空間分解能を持っているものの、感度が非常に低いため、撮像対象へのダメージや像のブレなどが問題となっていた。そこで我々は、SPring-8 BL27SU において、化学増幅型を含む分解型・架橋型の各種レジスト材料に対し単色 X 線照射試験を行い、感光特性を評価した。

## 実験：

SPring-8 BL27SU において、化学増幅型を含む分解型・架橋型の各種レジスト材料に対し単色 X 線照射試験を行い、感光特性を評価した。用いたレジストは主鎖切断型(ポジ型)の PMMA と塩素系レジスト ZEP(日本ゼオン)、架橋型(ネガ型)の水素シルセスキオキサン(HSQ)、化学増幅型ポジ型レジストの OEBR-CAP112(東京応化)である。ハロゲンを含む ZEP は、PMMA に比べ 10~100 倍高い感度を持つことが知られており、その放射線化学反応は生成物解析やパルスラジオリシス法を用いて研究されている[3]。HSQ は、シリコンを含むことから軟 X 線領域に高い吸収を持ち、高い感度を示すと考えられる。

実験は以下の手順で行った。レジストサンプルのベーキングと現像条件はすべてメーカーの推奨値を用いて行った。

**試料：**各種レジストをそれぞれ Si ウェハにスピコートし、ベーキングして有機溶媒をとばし薄膜化した。あらかじめ真空引きした状態で、SPring-8 に持参した。

**照射：**光子数をフォトダイオードで測定し、照射量を正確に見積もったうえで、波長と照射量を変え、各サンプルに位置を変えながら複数箇所照射を行った。

**現像処理：**照射サンプルを大気中に取り出し、ドラフトにて現像処理を行った。

**観察と感度評価：**サンプルの表面状態を AFM で観察し、膜厚の変化から感度を評価した。

## 結果および考察：

BL27SU では軟 X 線を高い波長分解能で照射できるため、感光特性の波長依存性について詳細に測定することができた。照射波長は 3.1, 3.9, 5.0, 6.7 nm と、各レジストの構成元素(炭素、酸素、シリコン、塩素)の吸収端の前後の波長を選択し、感度を測定した。その結果、化学増幅型を含むすべてのレジスト(主鎖切断型、架橋型、酸発生による極性変化)において、照射波長によって感度が大きく変動することが確認された(表 1)。感度はレジストの吸収係数と相関を示し、高い吸収を持つ波長に対し、感度は高くなった。この結果は、波長を変えて元素分析をする際、正確な撮像に必要な照射量が異なってしまうことを示している。

表 1. 各波長におけるレジスト感度(mJ/cm<sup>2</sup>)

	PMMA	ZEP520A	ZEP7000	HSQ	OEBR-CAP112
3.1 nm	314	54	5.1	69	3.0
3.9 nm	255	38	3.6	43	1.9
5.0 nm	820	78	7.4	28	14.8
6.7 nm	476	129	11	20	6.8

しかし一方で、実験的に得られた照射量(mJ/cm<sup>2</sup>)を放射線化学の観点から吸収線量(J/kg = Gy)に換算したところ、感度に相当する吸収線量は波長やレジストの反応の種類に依存せず、各レジストで固有の値を持つことが分かった。このことから、ある波長に対する感光特性の予測が立てられるようになり、その予測法の実験的な確認も行うことができた。詳細は近く論文で発表する予定である。

レジストを用いた X 線撮像法は高感度で高分解能撮像を達成できるだけでなく、コンパクトな X 線源にも対応可能であるため、普及性・実用性といった面で大きなメリットがあると考えられる。さらには、レジストの軟 X 線に対する感光特性評価は、極短紫外(EUV)等の次世代リソグラフィーに向けた基礎評価実験にも直結しているため、本研究は X 線顕微鏡のみならず広く産業応用に貢献できると考えている。

## 今後の課題：

今後は本研究の成果をもとに、ナノ粒子や細胞等の X 線撮像を試みる予定である。

## 参考文献：

- [1] J. Kirz et al., *Q. Rev. Biophys.* **28**, 33 (1995).
- [2] W. Chao et al., *Nature*. **435**, 1210 (2005).
- [3] T. G. Oyama et al., *Appl. Phys. Express*. **5**, 036501 (2012).